

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

corr. US 6,569,569

PUBLICATION NUMBER : 2001023641  
PUBLICATION DATE : 26-01-01

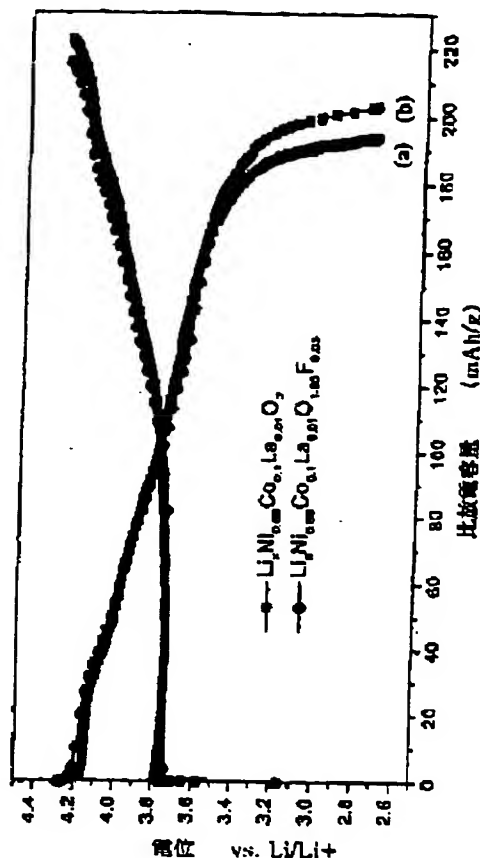
APPLICATION DATE : 15-06-00  
APPLICATION NUMBER : 2000179891

APPLICANT : SAMSUNG SDI CO LTD;

INVENTOR : GO KANSHAKU;

INT.CL. : H01M 4/58 C01G 53/00 H01M 4/02

TITLE : POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF THE SAME



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for lithium secondary battery having high capacity, long life, and improved stability characteristics.

SOLUTION: This positive electrode active material for lithium secondary battery is selected from a group comprising chemical compounds represented by chemical formulae  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{MyO}_2\text{-zFz}$  and  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{MyO}_2\text{-zSz}$  (where M is a metal selected from a group comprising Al, Mg, Sr, La, Ce, V, and Ti,  $0 < x < 1$ ,  $0.01 < y < 0.1$ ,  $0.01 < z < 0.1$ , and  $1.00 < a < 1.1$ ). It is preferable to use  $\text{Ni}_a\text{Co}_x\text{My}(\text{OH})_2$  powder in a spherical or semispherical shape produced by coprecipitating metals selected from a group of metals such as Al, Mg, Sr, La, Ce, V, and Ti as a start material to synthesize the chemical compounds represented by the formulae.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-23641

(P2001-23641A)

(43) 公開日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 53/00

C 0 1 G 53/00

A

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-179891(P2000-179891)

(71) 出願人 590002817

(22) 出願日 平成12年6月15日 (2000. 6. 15)

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞  
575番地

(31) 優先権主張番号 1 9 9 9 - 2 2 7 6 4

(72) 発明者 權 鎭 眞

(32) 優先日 平成11年6月17日 (1999. 6. 17)

大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(72) 発明者 鄭 賢 淑

大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地

(72) 発明者 金 根 培

大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外1名)

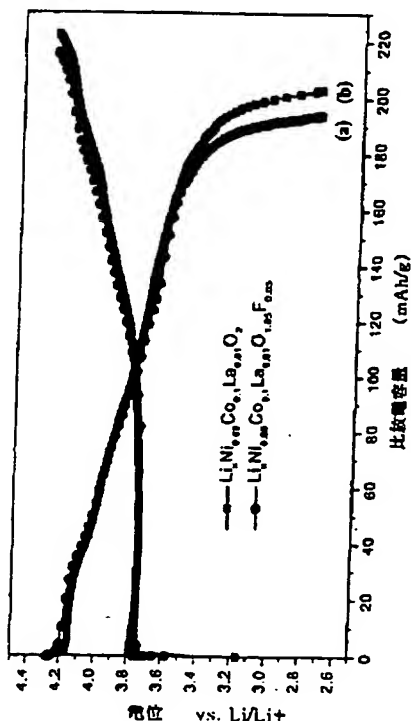
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高容量、長寿命及び安定性の特性を向上させたリチウム二次電池用正極活物質を提供し、前記のようなりチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

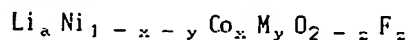
【解決手段】 下記の化学式1と2の化合物からなる群より選択されるリチウム二次電池用正極活物質、すなわち、化学式1:  $\text{Li}_a \text{Ni}_{1-x-y} \text{Co}_x \text{M}_y \text{O}_{2-z} \text{F}_z$ 、並びに化学式2:  $\text{Li}_a \text{Ni}_{1-x-y} \text{Co}_x \text{M}_y \text{O}_{2-z} \text{S}_z$  (前記化学式1と2において、MはAl、Mg、Sr、La、Ce、V、Tiからなる群より選択される金属であり、 $0 < x < 1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 、 $1.00 \leq a \leq 1.1$ である)である。



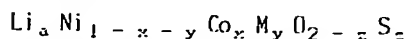
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の化学式1と2の化合物からなる群より選択されるリチウム二次電池用正極活物質:

【化学式1】



【化学式2】

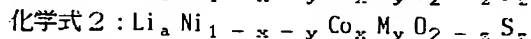
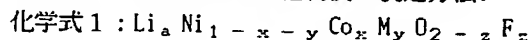


(前記化学式1と2において、MはAl、Mg、Sr、La、Ce、V、Tiからなる群より選択される金属であり、 $0 < x < 1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 、 $1.00 \leq a \leq 1.1$ である)

【請求項2】 a)  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y(\text{OH})_2$  (MはAl、Mg、Sr、La、Ce、V、Tiからなる群より選択される金属であり、 $0 < x < 1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ である)を合成する段階;

b) 前記化合物にLiOHとLiF、またはNaS粉末を当量比で計量してモルタル(mortar)攪拌器で10乃至30分間攪はんして均一な混合物を製造する段階;

c) 前記化合物の粉末をガス雰囲気調節される炉で乾燥空気または酸素をブローイングして熱処理を実施し、下記の化学式1と2の化合物からなる群より選択される化合物の粉末を製造する段階;を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法;



(前記化学式1と2において、MはAl、Mg、Sr、La、Ce、V、Tiからなる群より選択される金属であり、 $0 < x < 1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 、 $1.00 \leq a \leq 1.1$ である)

【請求項3】 (a)段階での $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y(\text{OH})_2$  (MはAl、Mg、Sr、La、Ce、V、Tiからなる群より選択される金属であり、 $0 < x < 1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.1$ である)は金属であるMまたはMの塩とニッケル塩、コバルト塩を含む金属水溶液を出発物質として合成する請求項2に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】 前記c)段階において前記熱処理温度は600乃至1000℃であり、前記熱処理時間は10乃至30時間である請求項2に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関し、さらに詳しくは $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_2$ 粉末で酸素の一部をフッ素(F)または硫黄(S)に置換した正極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ビデオカメラ、携帯電話、パソコンなど

のコードレスポータブル機器の小型化、軽量化及び高機能化が進行することによって、その駆動用電源として使われる電池に対しても高エネルギー密度化の要望が高まっている。特に、充電可能なリチウム二次電池は高いエネルギー密度を期待して国内外で活発に研究開発が進行している。

【0003】 リチウム二次電池はリチウムイオンのインタカレーション(intercalation)及びデインタカレーション(deintercalation)が可能な物質を負極及び正極に使用し、前記正極と負極との間にリチウムイオンの移動が可能な有機電解液またはポリマー電解質を充電して製造し、リチウムイオンが前記正極及び負極でインタカレーション/デインタカレーションする時の酸化、還元反応によって電気的エネルギーを生成する。

【0004】 リチウム二次電池は負極材料(anode)としてリチウム金属や炭素材料を使用しており、正極(cathode)材料としてはリチウムイオンの挿入と脱離が可能な金属のカルコゲニド(chalcogenide)を使用している。負極材料でリチウム金属を使用する場合、デンドライト(dendrite)相リチウムの析出による爆発の危険性があるリチウム極の充放電効率が低いという点で負極材料としてはリチウム金属の代わりに炭素材料で代替されている。

【0005】 一方、正極材料としては初期にはクロム酸化物、二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を使用したが、充電放電効率、安全性等に問題があって、現在は $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiMnO}_2$ などの複合金属酸化物が研究されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】  $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのマンガン系正極活物質または $\text{LiCoO}_2$ などのコバルト系正極活物質に対する開発が主になされたが、4.3Vを基準に充放電時各々120mAh/g、160mAh/gに容量の限界を示した。また、 $\text{LiCoO}_2$ は室温で $10^{-2} \sim 1 \text{ S/cm}$ 程度の電気伝導度と高い電池電圧、そして優れた電極特性を見せるので広く用いられているが、高率充放電時安定性が低いという問題がある。

【0007】 これに対し、コバルト系正極活物質に比べて20%以上高い放電容量を示すニッケル系正極活物質に対する研究が活発に進行されている。

【0008】 ニッケル系正極活物質を使用するリチウム二次電池は大きい放電容量の特性によって高容量電池を構成する可能性が非常に大きい、活物質である $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )などの物質が有する低い寿命特性と構造的な安全性等によって、このような短所を克服しようとするニッケル系正極活物質の開発が要求されている。

【0009】いままでのニッケル系正極活物質は $\text{LiNiO}_2$ を基本として放電容量と寿命特性そして構造的な安全性を向上させる目的で $\text{Ni}$ の一部を $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 等に置換した $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )粉末を固相反応(solid state process)、共沈法(coprecipitation method)、ポリマーキレート剤エージェンツ(polymer chelating agent)法等で合成する方法の開発及び研究がなされている。

【0010】 $\text{LiNiO}_2$ の場合、4.3V充電を基準に0.1C放電時、充放電容量は200mAh/g以上で1.0C放電時初期放電容量が約180mAh/gで高容量を示すが、充放電時モノクリニック(monoclinic)構造で六方晶系(hexagonal)構造に変化する構造的不安定により連続的な充放電の時容量が急激に減少し、寿命の特性が悪くなって実際の電池に使用するのが不可能で合成し難い短所がある。

【0011】このような問題点を解決するため、 $\text{LiNiO}_2$ にコバルトを添加することによって構造の安定化を成し遂げることができたが、この時、添加されるコバルトの量は30モル%以上になる必要があるので相対的に容量の減少を招く問題点がある。

【0012】構造的な安定化の問題を向上させようとしてニッケルの一部をコバルトまたはマンガン等に置換する $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M}$ は $\text{Co}$ または $\text{Mn}$ などの金属、 $0 < x < 1$ )、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M}$ は $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ などの金属であり、 $0 < x < 1$ 、 $0.01 < y < 0.1$ )の粉末が開発されたが、このようなニッケル系正極活物質は構造的安定性が問題になっており、このような短所は結局リチウム二次電池のシステムの安全性低下という問題点を発生させた。

【0013】本発明の目的は前記のような問題点を解決するためのものであって、さらに詳しくは $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 粉末で酸素の一部をフッ素( $\text{F}$ )または硫黄( $\text{S}$ )に置換してリチウム二次電池用正極活物質である $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2-z\text{F}_z$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2-z\text{S}_z$ 、( $\text{M}$ は $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ からなる群より選択される金属であり、 $0 < x < 1$ 、 $0.01 < y < 0.1$ 、 $0.01 < z < 0.1$ 、 $1.00 < a < 1.1$ である)粉末を合成して高容量、長寿命及び安定性の特性を向上させたリチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。

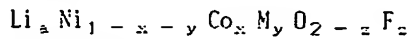
【0014】また、本発明の他の目的は、前記のようなリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供することにある。

【0015】

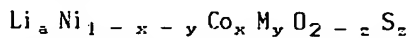
【課題を解決するための手段】前記本発明の目的を達成するために、本発明は $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y$

$\text{O}_2$  ( $\text{M}$ は $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ からなる群より選択される金属であり、 $0 < x < 1$ 、 $0.01 < y < 0.1$ 、 $0.01 < z < 0.1$ 、 $1.00 < a < 1.1$ である)の粉末で酸素の一部をフッ素( $\text{F}$ )または硫黄( $\text{S}$ )に置換した下記の化学式1と2の化合物からなる群より選択される正極活物質を提供する。

【化学式1】



【化学式2】



(前記化学式1と2において、 $\text{M}$ は $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ からなる群より選択される金属であり、 $0 < x < 1$ 、 $0.01 < y < 0.1$ 、 $0.01 < z < 0.1$ 、 $1.00 < a < 1.1$ である)

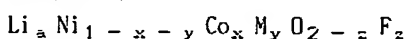
【0016】また、本発明は前記正極活物質の製造方法として、 $\text{Ni}_a\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$ を共沈法で合成してこの物質に $\text{LiOH}$ と $\text{LiF}$ 、 $\text{NaS}$ 等の粉末を混合した後、この混合物を熱処理して前記化学式1と2の正極活物質化合物を得る工程を含む前記化学式1と2のリチウム二次電池用正極活物質を製造する方法を提供する。

【0017】

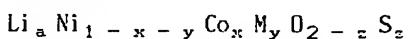
【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は下記の化学式1と2の化合物からなる群より選択される化合物である。

【化学式1】



【化学式2】



(前記化学式1及び2において、 $\text{M}$ は $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ からなる群より選択される金属であり、 $0 < x < 1$ 、 $0.01 < y < 0.1$ 、 $0.01 < z < 0.1$ 、 $1.00 < a < 1.1$ である)

【0019】前記化学式1と2の化合物を合成するために、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 等からなる群より選択された金属を共沈させた球形または類似球形の $\text{Ni}_a\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$ 粉末を出発物質として使用するのが好ましい。

【0020】 $\text{Ni}_a\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$ は共沈法で合成するために、まず、ニッケル塩、コバルト塩と $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 等からなる群より選択された金属の塩を含む溶液を製造する。この時、金属全体の濃度は約2.5Mになるように製造するのが好ましく、溶媒としては水を使用する。

【0021】前記製造された金属水溶液と、錯体として $\text{NH}_4\text{OH}$ 、沈殿剤として $\text{NaOH}$ をオーバーフロー(overflow)が可能な反応槽に連続に供給する。

【0022】この時、反応槽の温度は約50℃に維持するのが好ましく、反応槽内のpHは11-12に維持す

るのが好ましい。また、供給される金属と $\text{NH}_4\text{OH}$ のモル比は1:0.4~1であるのが好ましく、これら反応槽内の物質を約900rpmの速度で攪拌しながら反応させるのが好ましい。

【0023】前記反応しオーバーフローした反応沈殿物を水または弱酸の溶液で中性になるまで洗浄した後、乾燥して球形または類似球形の $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ 粉末を得る。

【0024】このように製造された $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ に $\text{LiOH}$ と $\text{LiF}$ または $\text{NaS}$ 等の粉末を当量比通りに測定してモルタル(mortar)攪拌器で約10から30分間攪はんして均一な混合物を製造する。

【0025】この混合された粉末をガス雰囲気が調節される炉(furnace)で乾燥空気をブローイング(blowing)しながら600乃至1000℃で10乃至30時間熱処理を実施し、前記化学式1乃至2の正極活物質の粉末を合成する。

【0026】この時、熱処理工程は1~5℃/分の速度で昇温して実施し、熱処理温度で一定の時間を維持した後、自然冷却することからなる。

【0027】前記製造された化学式1乃至2の化合物の粉末を常温で再混合(remixing)してリチウム塩をさらに均一に分布させるのが好ましい。

【0028】次に、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明の理解のためのものであって本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0029】【実施例1】 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ を製造するために、まず、 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_2$ を共沈法で合成した。 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_2$ を製造するためにまず、ニッケル塩、コバルト塩とAl、Mg、Sr、La、Ce、V、Ti等からなる群より選択された金属の塩を含む溶液を製造した。この時、全体金属の濃度は約2.5Mになるように製造し、溶媒としては水を使用した。

【0030】前記製造された金属水溶液と、錯体として $\text{NH}_4\text{OH}$ 、沈殿剤として $\text{NaOH}$ をオーバーフロー(overflow)が可能な反応槽に連続的に供給した。この時、反応槽の温度は約50℃に維持し、反応槽内のpHは11~12に維持した。また、供給される金属と $\text{NH}_4\text{OH}$ のモル比は1:0.4~1とし、これら反応槽内の物質を約900rpmの速度で攪拌しながら反応させた。

【0031】前記反応しオーバーフローした反応沈殿物を水または弱酸の溶液で中性になるまで洗浄した後、乾燥して球形または類似球形の $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ 粉末を得た。前記製造された粉末に $\text{LiOH}$ と $\text{LiF}$ 粉末を当量比通りに計量してモルタル攪拌器で約10~3

0分間攪はんして均一な混合物を製造した。

【0032】この混合された粉末をガス雰囲気調節される炉で乾燥空気をブローイングして700℃で20時間熱処理を実施して $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 正極活物質を合成した。

【0033】【実施例2】前記実施例1において正極活物質のLaのモル比率が0.01から0.02に変化したことを除いては前記実施例1と同一な条件と方法で $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 粉末を製造した。

【0034】【実施例3】前記実施例1において正極活物質が $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ であることを除いては前記実施例1と同一な条件と方法で $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 粉末を製造した。

【0035】【実施例4】前記実施例3において正極活物質のMgのモル比率が0.01から0.02に変化したことを除いては前記実施例3と同一な条件と方法で $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 粉末を製造した。

【0036】【比較例1】実施例の結果と比較するために実施例1の製造過程で $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_2$ と $\text{LiF}$ 粉末を除いて $\text{LiOH}$ 粉末だけを混合することを除いては実施例1の方法と同一な方法で $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ を製造した。

【0037】【比較例2】比較例1の実験条件でLaのモル比率が0.01から0.02に変化したことを除いては比較例1と同一な方法で $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{O}_2$ を製造した。

【0038】【比較例3】実施例の結果と比較するために実施例3の製造過程で $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}(\text{OH})_2$ と $\text{LiF}$ 粉末を除いて $\text{LiOH}$ 粉末だけを混合することを除いては実施例3の方法と同一な方法で $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ を製造した。

【0039】【比較例4】比較例3の実験条件でMgのモル比率が0.01から0.02に変化したことを除いては比較例3と同一な方法で $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ を製造した。

【0040】実施例1、2、3、4及び比較例1、2、3、4で合成した粉末に対してXRDで構造分析を実施してその成分を確認し、SEMで粒子の形状を観察し、SIMSとTEMで表面の特性を確認した。

【0041】実施例1、2、3、4及び比較例1、2、3、4で合成した粉末の充放電特性の評価のためにコイン型(cointype)の半電池(halfcell)を製造した。コイン型半電池の製造は導電剤及びバインダ

ーとしてはリチウム二次電池用正極極板を製造する時に使用する導電剤である3重量%のカーボン(商品名:スーパーP)とバインダーである3重量%のポリビニリデンフルオリド(商品名:KF-1300)を使用した。

【0042】前記で製造した粉末と導電剤及びバインダーをNMP溶媒を使用してアルミニウムホイル上にテープキャスト(tape casting)して電極極板に製造した後、リチウム金属を対極に使用してコイン型の半電池を製造した。

【0043】充放電評価を実施するためにこの半電池を2.75V~4.3Vの間で0.1C⇄0.1C、0.2C⇄0.2C、0.5C⇄0.5C、1C⇄1Cの条件で100回ずつ電流量を変化しながら評価した。

【0044】このような充放電特性の評価結果は図1及び図2に図示した。図1は $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_2$ と $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 粉末のコイン電池を1回充放電させた初期充放電特性の結果を示したものであって、図2は50サイクル間充放電させた後の寿命特性の結果を示した図面である。ここで(a)は $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ であり、(b)は $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_2$ 粉末のグラフである。

【0045】充放電特性の結果、図1のように $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_2$ 粉末で酸素の一部をフッ素に置換した $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ の場合、コイン電池の半電池を利用した初期放電の特

性を評価した時、約1~3%の容量が減少したが、1Cと同じ高率(high current rate)条件では図2のように50サイクル間充放電させた場合、寿命の特性は $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_2$ の場合には約60%であるが、 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ の場合には74%で約14%以上寿命の特性が向上する結果を示した。

【0046】

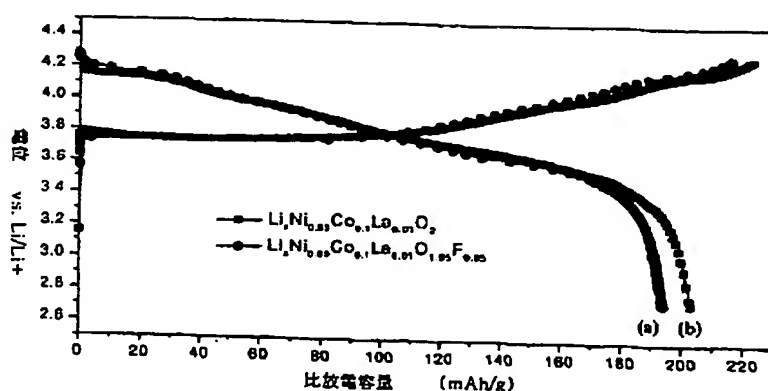
【発明の効果】本発明で $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_2$ 粉末で酸素の一部をフッ素に置換した $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 正極活物質は初期充放電の特性は多少低いながら50サイクルと共に長時間特性評価をした場合、14%の寿命特性が向上した結果を見て既存のものより高容量、長寿命の二次電池用正極活物質に用いることができることが分かる。

【図面の簡単な説明】

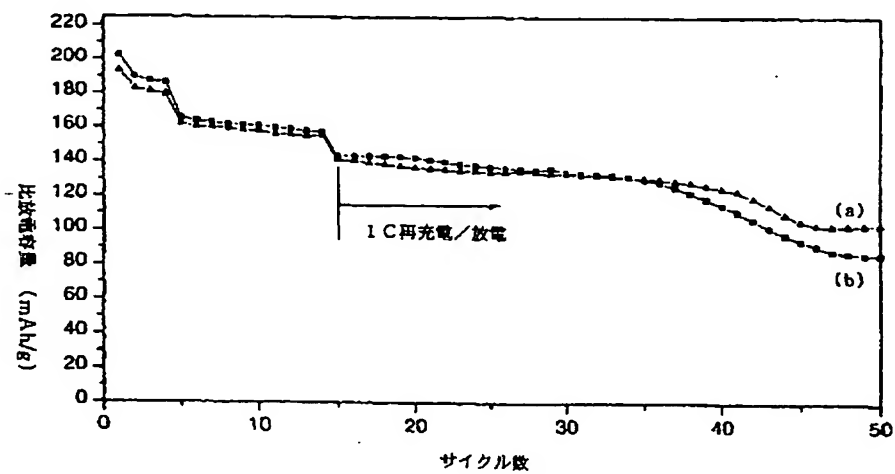
【図1】(a) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ と(b) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末のコイン電池の1サイクル充放電時寿命特性評価結果を示したグラフである。

【図2】(a) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ と(b) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末のコイン電池の50サイクル間充放電一回の後寿命特性評価結果を示したグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 朴 容 徹  
大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地

(72)発明者 吳 浣 錫  
大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地